

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-501009

(43) 公表日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 J 11/02		6904-4 J	C 0 9 J 11/02
7/02		6904-4 J	7/02 Z
109/06		9362-4 J	109/06
121/00		9362-4 J	121/00
133/00		7824-4 J	133/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願平7-530457
(86) (22) 出願日 平成7年(1995) 5月19日
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996) 11月22日
(86) 国際出願番号 PCT/US95/06388
(87) 国際公開番号 WO95/32257
(87) 国際公開日 平成7年(1995) 11月30日
(31) 優先権主張番号 9410444. 5
(32) 優先日 1994年5月25日
(33) 優先権主張国 イギリス (GB)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), J P, US

(71) 出願人 ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチャリング・カンパニー
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州
セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 33427、スリーエム・センター (番地の表示なし)
(72) 発明者 パーソンズ、キース・ピー
イギリス、シーエム23・5ジェイジー、ハーツ、ビショップス・ストートフォード、イースト・ロード 7番
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性感圧接着剤およびテープ

(57) 【要約】

ゴムベース組成物、アクリル性接着材組成物、接着剤フォーム等、及び少なくとも一種の非ハロゲン難燃剤を包含する難燃剤を含み、しかしながら、NHIFRとハロゲン化難燃添加物を使用することができる感圧接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

1. 非ハロゲン発泡性難燃剤を接着剤に対して約10～約60重量%含有する、ラバーレジン接着剤およびアクリル性接着剤から成る群から選択される接着剤を含んで成る感圧接着剤組成物。
2. 生天然ゴム、スチレンーブタジエン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、およびポリシロキサンから選択されるゴムエラストマーを含んで成る請求項1に記載の感圧接着剤組成物。
3. ゴムエラストマー100重量部に対して粘着付与樹脂40～150重量部をさらに含んで成り、該粘着付与樹脂が、水素化樹脂のグリセリルエステル、熱可塑性テルペン樹脂、石油炭化水素樹脂、クマロン・インデン樹脂、合成フェノール樹脂、ポリブテンおよびシリコン樹脂から成る群から選択される請求項2に記載の感圧接着剤組成物。
4. アクリル性接着剤が、アクリル酸、メタクリル酸、イソオクチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソアミルアクリレート、および2-エチルヘキシルアクリレートホモポリマーおよびコポリマーから成る群から選択される請求項1に記載の感圧接着剤組成物。
5. 難燃添加剤が、窒素含有オリゴマーおよびポリリン酸アンモニウムから成る群から選択される請求項1に記載の感圧接着剤組成物。
6. 難燃添加剤が、シアヌル酸メラミンおよびイソシアヌル酸のヒドロキシアルキル誘導体を少なくとも部分的にホモポリマーの形態でさらに含んで成る請求項5に記載の感圧接着剤組成物。
7. 前記難燃添加剤が、トリアジン核を有するリン含有オリゴマーを含んで成る請求項6に記載の感圧接着剤組成物。
8. 前記難燃添加剤が、トリアジン核を有するポリホスホンアミド含有オリゴマーを含んで成る請求項7に記載の感圧接着剤組成物。
9. 前記難燃添加剤が、リンおよび窒素の両方を含有するポリマー塩を含んで成る請求項1に記載の感圧接着剤組成物。

10. 前記非ハロゲン発泡性難燃剤がポリオールの磷酸塩を含んで成る請求項1に記載の感圧接着剤組成物。
11. 追加の難燃剤をさらに含んで成る請求項1に記載の感圧接着剤組成物。
12. 前記追加難燃剤がハロゲン化多核芳香族エーテルである請求項11に記載の感圧接着剤組成物。
13. 前記追加難燃剤がデカブロモジフェニルオキシドであり、この難燃剤が接着剤に対して30~50重量%の量で存在する請求項12に記載の感圧接着剤組成物。
14. 請求項1に記載の感圧接着剤の層を支持する裏材料を有して成り、この接着層が最大5mmの厚さを有する感圧接着テープ。
15. 125 μ m未満の厚さを有する感圧接着剤の外層をさらに有して成る請求項14に記載の感圧接着テープ。
16. 裏材料が、ガラス布、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、およびポリオレフィンから選択される請求項15に記載の感圧接着テープ。

【発明の詳細な説明】

難燃性感圧接着剤およびテープ

本発明は、非ハロゲン発泡難燃性 (NHIFR) 接着剤を含有する感圧接着剤組成物、および難燃性感圧接着テープに関する。

感圧接着剤は、テープの形態で、または他の裏材料上の接着塗料として、自動車、航空宇宙、建設および電気市場のような多種の用途に使用される。これらの用途の多くに対して、高い難燃特性は非常に重用である。例えば米国特許第4061826号に開示されているように、この性能は、一般に、ハロゲン化（臭素化であることが多い）難燃性接着剤を、接着剤処方に組み込むことによって得られる。これらの種類の物質は、難燃剤としては有効であるが、発煙および毒性の点で、燃焼生成物およびそのコンパウンド自体の廃棄の両方に関連して、重大な欠点を有する。従って、これらの難燃剤の使用を減少すること、またはハロゲンを含まない代替物質と置き換えることが強く求められている。

感圧接着剤中にハロゲン化難燃剤を使用することに関するさらなる限界は、燃焼の間にハロゲン化難燃剤が大量の腐蝕性ガスを発生することである。ハロゲン含有物質の燃焼生成物、特にHClおよびHBrは、これらの結果に大きな影響を及ぼす。ハロゲン化絶縁材を巻き込む小さい火災が、その火災に直接巻き込まれていない他の装置に広範囲な損傷を与えるのに十分な腐食性燃焼生成物を発生することがあるので、煙りの腐食性は電気/電子用途において特に重大である。

磷に基づく難燃性添加剤とハロゲン化難燃性添加剤との間に相乗的な相互作用があることが示唆されている。しかし、この問題に関する詳細な検討の結果 (Weil, Ph.D., in Flame retardancy of polymeric materials, eds. W.C. Kuryla and A.J. Papa, pp. 185ff, Marcel Dekker, New York, 1975)、磷ハロゲン相乗作用に関する証拠があまりにも弱くて何らの説明もできないと結論付けられている。

NHIFR物質は接着剤に使用されているが、開示されているシステムの大部分は感圧接着剤を含んではいない。

難燃剤を含有する既知の接着剤は通常、例えばJP70108692 (Nitto Koseki KK

）がエポキシ接着剤における磷酸メラミンのような窒素含有磷酸塩の使用を記載しているように、エポキシ樹脂に基づくか、または、例えば米国特許第5010113号 (Blount) が、接着剤を1つの示唆される用途として、軟質ポリウレタンフォームのための難燃剤として、尿素-磷酸塩を使用することを記載しているように、ポリウレタンに基づく。

米国特許第4496685号 (Sumitomo Chemical KK) は、シアノアクリレート接着剤中に種々のホスファゼン (phosphazenes) を使用することを開示している。難燃剤の作用が1つの問題として記載されているが、この開示の主な焦点は、樹脂の向上した貯蔵安定性を結果として生じるホスファゼンの安定化特性に向けられている。

SU 789556 (Channova) は、難燃剤として硼砂、硼酸および磷酸アンモニウムの混合物を有するブチルアクリレートメタクリル酸コポリマーから成る耐火性接着剤を記載している。しかし、この接着剤は感圧接着剤ではない。

先行文献は、難燃性感圧接着剤組成物を開示していない。

本発明の1つの局面により、非ハロゲン発泡性難燃剤を含有する感圧性接着剤組成物が提供される。

この感圧性接着剤組成物は、ゴムに基づく組成物、アクリル性接着剤組成物および接着剤フォームを包含する多種の接着剤に基づくことができる。この接着剤組成物は幅広い用途を持ち、特に接着テープの製造に使用するのが好ましい。

本発明の組成物は、難燃性と接着性の優れた組み合わせを有する。NHIFR接着剤のみが使用される場合、先行技術よりも向上している発煙、燃焼毒性および腐蝕性における減少は、全くハロゲンを含まない組成物によるものである。しかし、他の難燃剤が存在してもよく、NHIFRとハロゲン化難燃性接着剤の組み合わせが共に使用される場合、ゴムに基づく組成物において燃焼特性に相乗効果が見られ、燃焼の間の燃焼ドリップ (burning dirps) 発生傾向において驚異的な減少が見られる。さらに、そのような組み合わせによって、ハロゲン化難燃性添加剤の添

加量を減少させることができる。

1つの具体例においては、難燃剤が1種またはそれ以上のNHIFR物質である。そのような物質は、通常、最大3つまでの成分を含む：カルボニフィック (carbonific)、酸形成触媒、および発泡剤である。これら3つの機能が、単一の、または2つの化学物質に含まれていてもよい。そのような物質は通常、燐化合物を含み、また窒素化合物を含む場合も多く、P/N難燃剤として既知である。

他の具体例においては、少なくとも2つの難燃添加剤のブレンドが使用され、NHIFR物質とハロゲン化、例えば臭素化添加剤との組み合わせにおいて使用される。

多種の非ハロゲン燐/窒素難燃剤が本発明に有用である。

EP0115871に開示されている適切な難燃剤は、窒素含有オリゴマーおよびポリ燐酸アンモニウムを含んで成る。その例が、商品名SPINFLAM MF82として商業的に入手される。

商品名EXOLITI FR-10およびEXOLIT IFR-23として入手される他の適切な難燃剤は、他の多種の難燃相乗剤および共試剤 (coagents)、充填剤および着色剤と混合したポリ燐酸アンモニウムを含んで成る。

他の適切な難燃剤が、EP0204027に開示されており、ポリ燐酸アンモニウム、シアヌル酸メラミンおよびイソシアヌル酸のヒドロキシアルキル誘導体の混合物を少なくとも部分的にホモポリマーの形態で含んで成る。これらの物質の例は、商品名MASTERFLAMとして商業的に入手される。

他の適切な難燃剤が、EP0413613Aに開示されており、ポリ燐酸アンモニウムと共に使用されるトリアジン核を有するオリゴマー燐/窒素難燃剤を含んで成る。

他の適切な難燃剤が、英国特許出願第9208926.7号に開示されており、ポリ燐酸アンモニウムと共に使用されるポリホスホンアミド誘導体を含んで成る。

他の有用な種類は、ペンタエリトリトールのようなポリオール燐酸塩であり、例えばGreat Lakes ON1197である。

NHIFR物質と組み合わせて使用するためのハロゲン化難燃剤の有用な種類は、ハロゲン化多核芳香族エーテルであり、例えばデカプロモジフェニルオキシド (D

BDPO) である。

難燃剤は一般に、感圧接着剤100重量部に対して、10~100重量部、好ましくは25~75重量部の範囲の量で使用される。ある場合には、特に、多量の難燃剤が使用される場合には、接着剤組成物の粘着性が減少することがある。この問題は、難燃添加剤を含まないかまたは、接着剤の粘着性を阻害しない低レベルの難燃添加剤を含有する接着剤の薄層、例えば125ミクロンまたはそれ以下、好ましくは5~10ミクロンの薄層を、そのような接着剤組成物に被覆することによって容易に克服できる。全体的に2層組み合わせは、良好な粘着特性および接着特性を示し、驚くべきことに、このトップコートが存在が難燃性能を低下させることがない。

難燃剤は、ボールミル粉碎のような従来技術によって接着剤に組み込むことができ、その後、基材に接着特性を与えるために、感圧接着剤組成物を基材に適用することができる。基材は、プラスチック（プラスチックフィルムを含む）、紙、金属、木材、ガラス、布などのような多種の物質を含んで成ってもよい。積層工程、それに続く第一基材の剥離によって、接着剤が第二基材に移行できるように、基材が剥離性を有していてもよい（例えば、フィルム上のシリコン被覆紙）。基材のサイズ、形および柔軟性に依存して、ブラッシング、浸漬、吹付けなどのようないずれかの従来技術によって、接着剤組成物を適用することができるが、最も一般的には、基材が柔軟性連続ウェブの形態であり、接着剤がナイフコーティング、ローラーコーティング、押出し、積層などのような方法によって適用される。接着剤は、有機溶媒中の溶液として、水性エマルジョンとして、または、適切である限り100%固体処方として、適用することができる。例えば、UVまたはeビーム硬化によって裏材料に適用した後に、接着層の接着特性を改善するために、既知の技術によって接着層を架橋してもよい。被覆ウェブを細いストリップにスリットしてテープを形成するかまたは、必要とされる寸法の物品に変換することができる。

本発明の接着剤を使用する感圧接着テープは、種々のテープ裏材料を組み込むことができる。特定の耐燃性テープに対しては、裏材料はガラス布であってもよい。他の有用な裏材料は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミドお

よびポリオレフィンコポリマーのフィルムを包含する。接着剤組成物は、ホットメルトコーティング、押出し、または剥離ライナーからの予備形成フィルムの積層によって、所望の接着性および他の特性を与えるのに十分な数ミクロン～数ミリメートルの範囲の種々の厚さで溶液から基材に適用することができる。一般に、薄層接着剤とは、約125ミクロンまたはそれ以下の接着剤を意味する。発泡接着剤は、一般に、0.1～2.5mmの範囲にある。裏材料を連続ウェブの形態の接着剤で被覆し、次に、縦方向にスリットして所望の幅のテープを形成することができる。

本発明によるテープは、電気、工業、輸送、軍事および電子用途に適している。このテープは、例えば単純被覆基材、両面など、様々な形態にすることができる。

本発明の組成物は、どのような感圧接着剤を含んで成ってもよい。

一実施態様においては、本発明の組成物の基剤感圧接着材料を、多種のラバーレジンに基づく物質から選択することができる。これらには、生天然ゴム (*crude natural rubber*)、スチレンブタジエンエラストマー、ポリブタジエン、ポリイソブチレンおよびポリシロキサンのようなエラストマー成分、および水素化樹脂のグリセリルエステル、熱可塑性テルペン樹脂、石油炭化水素樹脂、クマロン・インデン樹脂、合成フェノール樹脂、低分子量ポリブテンおよび粘着付与シリコーン樹脂のような粘着付与樹脂が含まれる。低分子量画分がエラストマーの高分子量画分を粘着性にする場合のように、エラストマーの中には少なくとも部分的に自己粘着付与性のものがある。一般に、粘着付与性樹脂は、基剤エラストマー100部に対して、40～150部の割合で含まれる。そのような接着剤組成物を使用するテープは一般に、1種またはそれ以上の難燃性物質を最大60%まで含有するラバーレジン接着剤の約1ミル厚の層で被覆された適切な裏材料を含んで成り、要すれば、着色剤、充填剤および/または粘着付与剤を含有する。

組成物全体が、UL510燃焼試験における性能によって示されるような良好な燃焼特性、良好な接着特性、および燃焼時の煙および毒性ガスの低発生を示す。

第二の実施態様において、基剤感圧接着剤はアクリル性接着剤である。本発明に使用されるアクリル感圧接着物質は、アクリルおよび/またはメタクリル酸、

またはそれらのエステル、アミドおよびニトリル誘導体から誘導される多種のポ

リマーおよびコポリマーから選択することができる。異なるポリマーおよびコポリマーの混合物を使用することができる。ポリマー素材が周囲温度において粘着性であり、追加の粘着付与樹脂が必要とされないように、ポリマーおよびコポリマーが低い T_g （例えば、 $<0^{\circ}\text{C}$ ）であるのが好ましい。有用なアクリレートベース物質の例は、アクリル酸、メタクリル酸、イソオクチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、およびブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマーを包含する。

ある種の用途に対しては、特に粗面への適用に対しては、接着層が比較的厚いことが必要であり、例えば0.2~2.5mmの厚さである。そのように厚い接着剤被覆は、従来の接着剤被覆製剤によって製造するのが困難かつ高価になる傾向があり、いわゆる「発泡」感圧接着剤が開発された。そのような接着剤は、起泡によって発生する解放または閉鎖気泡を接着剤全体に有するフォームの形態であってもよく、または、中空微小球、例えばガラスまたはポリマーマイクロバブルを、例えば接着剤容量の20~65%を占めるように、接着処方に組み込むことによって、気泡質構造を得てもよい。発泡接着剤の例が、米国特許第4223067号および米国特許第4415615号およびEP257984に開示されている。

感圧接着材料、特に、アクリレートベース物質も、ガラスバブルを、典型的にアクリレート物質100部につき最大10部のレベルまで含むことができる。それらはIrgacure 651 (Ciba Geigy) のような紫外線硬化剤を典型的にアクリレート物質100部に対して最大1部のレベルで含んで、UV源への暴露によって部分的架橋を行うことができる。

本発明の典型的な発泡テープは、厚さ約1mm、燐/窒素難燃剤、ガラス微小球および他の共試剤 (co-agents) を最大60%まで含有し、要すれば紫外線によって硬化されていてもよいアクリル性接着フォームから成る。組成物全体が、良好な燃焼特性、およびコーン熱量計性能によって示されるように煙および毒性ガスの低発生を示す。アクリル性接着剤フォームは自立であるか、剥離ライナーによっ

てサポートされるか、または基材に結合されていてもよい。

本発明の接着テープ組成物の燃焼特性を測定するのに有用な試験は、UL510テープ燃焼試験である。この試験に合格するためには、垂直テープ巻付けスチールロッドに5回連続的に15秒間ブンゼン (Bunsen) を適用した後、60秒未満の燃焼時間が観察されなければならない。さらに、燃焼ドリップが発生してはならず、燃焼物質の長さがブンゼン火炎の撃心の上方10インチに配置したペーパーフラッグに伸長してはならない。

本発明の物質の燃焼特性を分類するのにさらに有用な方法は、コーン熱量計による評価である。この装置については、「The cone calorimeter – a new tool for fire safety engineering」、ASTM Standardization News, 18, 32-5, January 1990、およびASTM test method E1354-90に詳細に記載されている。コーン熱量計を、外部光流量 (external irradiant flux) 50kWm^{-2} および露出試験片表面積 10cm^2 で使用して、接着テープ組成物を評価した。熱放出速度のような燃焼データに加えて、コーン熱量計評価は、物質の煙および毒性ガス発生挙動を示すデータをも与える。

燃焼性能評価のための有用な方法は、Underwriters Laboratories UL94試験である。これは広く認められた試験法であり、難燃剤、および難燃性材料の供給者によって一般的に用いられている。この試験において、垂直に締め付けられた試験片がブンゼンバーナーからの規定の火炎によって点火される。この試験における良好な性能のためには、試験片が、十分に自消し、燃焼ドリップを発生しないことが必要である。UL94は、試験片寸法を、長さ12.7cm (5インチ)、幅1.27cm (1/2インチ) と規定している。UL94性能は、厚さ依存性であり、本明細書においては厚さ1mmの試験片に関して引用している。

接着性能をいくつかの方法で測定した。本明細書で用いた1つの方法は (実施例16および20)、ローリングチューブ試験であり、この試験はローリングボール粘着性試験ASTM D 3121に一致はしていないが、形式的には類似している。この試験においては、直径1.3インチ (3.3cm)、質量138gのチューブを、水平位置に対し 10° 傾斜しているスロープの上部6インチ (15cm) の位置から解放した。傾

斜スロープの下端は試験片の表面に当たっていた。チューブが解放されたときに

、

チューブが静止する前に、チューブが試験片の表面に沿って傾斜の末端から移動した距離を測定した。この試験における値が低いほど、より高い接着性能を示す

。

ASTM D3121ローリングボール粘着性試験を実施例5で用いた。

本発明を、下記実施例によって例示する。

下記の一般的接着剤配合を実施例1～12に用い、通常、10gまたは20gゴムのバッチサイズを使用した。

表 1

一般的ゴム系接着剤処方

成分	部 (phr)
天然ゴムスモークシート、 Goodyear	100
Piccolyte S115 粘着付与剤、 Hercules	62
Zirex(樹脂酸亜鉛)、 Reichhol Chem	6
UCAR CK 1634 フェノール樹脂、 Union Carbide	12
Irganox 1010 酸化防止剤、 Ciba Geigy	1
Titanox 2020 TiO ₂ 着色剤、 NL Industries	0または16
難燃剤	50～100
トルエン	1200ml/100g ₁₄

上記の全成分を、十分に分散するまで少なくとも2時間ボールミル粉碎し、次に、1.2ミル (30 μ m) PETフィルム (実施例8～12では、1.0ミル (25 μ m) フィルムが使用された) の上にナイフエッジ被覆した。最終的に要求される接着層

厚の約10倍の未乾燥被膜厚が使用された。

この被膜を、約85℃で、少なくとも10分間、乾燥器で乾燥させ、次に保管のため

めにシリコン下貼りで覆った。サンプルを3/4" (19mm) 幅のストリップにカットし、UL510燃焼試験のためにスチールロッドに巻き付けた。実施例1～4において試験された試験片全てが、US510試験に合格した。燃焼ドリップおよび燃焼ペーパーフラッグのいずれもが、実施例1～4に記載された試験のいずれにおいても観察されなかった。

実施例 1

SPINFLAM MF82/PPを難燃剤として含有する接着テープ処方

この実施例においては、平均粒子寸法約40ミクロンで供給される SPINFLAM MF82/PP難燃剤 (Montefluos) のサンプルをジェット粉砕して、その粒子寸法を約5ミクロンに減少させた。この粉砕は、可視粒子を有さない平滑接着層をつくるために必要であることが見い出された。一般に、ここで使用される25ミクロン (1ミル) 接着層厚に対しては、約10ミクロンまたはそれ以下の粒子寸法が適していることが見い出された。

次に、P/N難燃剤として75～100部のレベルで存在するジェット粉砕SPINFLAM MF82/PPを含有する難燃性接着テープ処方を、上述のように製造した。処方の中には、TiO₂ 16部が添加されたものもある。

表 2

SPINFLAM MF82/PPを含有する接着テープにおけるUL510燃焼試験

SPINFLAM添加量 (部)	TiO ₂ 添加量 (部)	被膜厚 (ミル) (× 25.4 μm)	UL510 燃焼試験 の数	結果
100	0	1.0	3	全て合格
100	0	1.1	5	全て合格
100	16	1.0	4	全て合格
75	0	0.9	4	全て合格
75	16	0.9	3	全て合格
75	16	1.3	3	全て合格

実施例 2

Exolit IFR-10を難燃剤として含有する接着テープ処方

実施例1の一般的配合、被覆および試験方法を用いて、別のP/N難燃剤、Exolit IFR-10 (Hoechst-Celanese) の種々の添加量を含有する処方を製造し、評価した(表参照)。TiO₂ 16部を全ての処方に添加した。

表3

IFR-10およびTiO₂を含有する処方におけるUL510燃焼試験

添加量 (phr)	試験数	結果	被覆厚 (ミル) (x 25.4 μm)
75	3	全て合格	0.6
	3	全て合格	1.0
	3	全て合格	1.6
70	3	全て合格	0.7
	4	全て合格	1.2
	4	全て合格	1.8
60	3	全て合格	0.9

表3から分かるように、UL510燃焼試験の必要条件が、IFR-10の添加量70および75部における被覆厚の範囲に対して示された。SPINFLAM MF82/PP (40ミクロン平均粒子寸法で供給) は、これらの薄い被覆に使用する前にジェット粉砕が必要であるが、Exolit IFR-10 (10ミクロン) は供給された状態のまま使用された。すべての場合において、被覆処方をトルエン中で少なくとも2時間ボール粉砕した後に、平滑被膜が得られた。

実施例3および4

PNAおよびPNB難燃剤を含有する接着テープ処方

実施例1の一般的処方を用い、合計難燃剤添加量75部の接着被膜において、2つのP/N難燃剤、PNAおよびPNBを評価した。それぞれの場合において、難燃剤はP/N物質とポリリン酸アンモニウム (APP、Phoschek P40、Durham Chemicals) の重量比2:3のブレンドであり、TiO₂ 16部が添加された。PNAおよびPNBの両物質が、処方の前にジェット粉砕されて、約5ミクロン/粒子寸法にされた。

PNAは、EPO413613Aの実施例3に記載のように製造されるトリアジンオリゴマーである。PNBは、英国特許出願第9208926.7号に記載のように、フェニルホスホンジクロリド (phenylphosphonic dichloride) およびピペラジンから製造されるポリホスホンアミドである。

表 4

PNAおよびPNB難燃剤を含有する処方についてのUL510燃焼試験

FR添加剤	添加量 (部)	試験数	結果	被覆厚 (ミル) ($\times 25.4 \mu\text{m}$)
2 : 3 PNA + APP	合計75	3	全て合格	0.7
		4	全て合格	1.0
		4	全て合格	1.4
		2	全て合格	1.8
2 : 3 PNB + APP	合計75	3	全て合格	0.6
		3	全て合格	1.1

従って、この両方の難燃剤処方は、UL510燃焼試験の必要条件を満たしている。

実施例 5

IFR-10処方における接着性の測定

NHIFRに基づく接着テープ（本発明）の相対接着性を臭素化難燃剤に基づく接着テープ（比較例）と比較するために、ローリングボール粘着性試験（ASTM D3121）を行った。

NHIFRテープは、接着剤中に、70部Exolit IFR-10および16部 TiO_2 を含有する（前記実施例2と同様）。臭素化テープは、Saytex 102デカブロモジフェニルオキシド（Saytech）難燃剤（DBDPO）および三酸化アンチモン相乗剤（Anzon）を3：1の割合で含み、接着剤中に、組み合わせた添加量60部、および TiO_2 16部を含む。両テープともPET裏材料上に、約1ミル（ $25 \mu\text{m}$ ）厚の接着層を有する。

表5

IFR-10およびDBDPO処方におけるローリングボール粘着性測定

難燃剤	難燃剤の合計添加量	およその回転距離（インチ） （x 25.4mm）
IFR-10	70部	5
DBDPO/Sb ₂ O ₃	60部	4

実施例6

煙および毒性（CO排出）のコーン熱量計評価

ハロゲン化処方に対する非ハロゲン化接着テープの環境的利点を評価するために、コーン熱量計を用いて、実施例5からの2つの接着テープに関して、煙および一酸化炭素排出を比較した。テープの25層の水平サンプル、および照射レベル50kWm²を使用した。試験時間は3分であった。

表6

煙およびCO排出

難燃剤	煙密度 (m ² /kg)		CO排出 (kg/kg)	
	ピーク	平均	ピーク	平均
70phr IFR-10	979	846	0.06	0.05
60phr DBDPO/Sb ₂ O ₃	2224	1641	0.21	0.10

これらのデータは、非ハロゲン化接着テープ処方が、ハロゲン化処方と比較して、煙および毒性CO排出レベルにおいて係数2またはそれ以上減少することを示す。

実施例7

腐蝕性試験

単純な銅ミラー腐蝕性試験が、NHIFR接着テープおよびハロゲン化処方に関して行われた。実施例5からのテープ処方が使用された。各物質に対し、約1gのテープを、Stanton Redcroft FTA制限酸素指数装置中で燃やし、銅ミラーが配置されているFTB煙室に煙を一夜密封した。臭素化処方からの煙に暴露されたミラー上に広範囲な点蝕が見られたが、非ハロゲン処方には点蝕が観察されなかった。

実施例 8

非ハロゲン難燃剤と臭素化難燃剤との組み合わせ

ジェット粉砕 SPINFLAM MF82/PP (表中のJMSPP)、またはExolit IFR-10、またはCN1197 (Great Lakes) のいずれかのNHIFR物質を、Saytex 102 DBDPO (Saytex h) と組み合わせて使用した接着テープを、UL510試験にかけた (TiO_2 は添加しなかった)。

表 7

非ハロゲン難燃剤とDBDPOとの組み合わせ

DB/NH 比	DBDPO (phr)	非ハロゲン 難燃剤 (phr)	Sb_2O_3 (phr)	合計FR (phr)	未乾燥被膜厚 (ミル) ($\times 25.4 \mu\text{m}$)	UL510 合格数/試験数
4 : 1	48	JMSPP	12	60	20	1/3
					15	3/3
					11	3/3
					7	3/3
3 : 2	36	JMSPP	24	60	20	3/3
					15	3/3
					11	3/3
					7	3/3
3 : 2	36	CN1197	24	60	20	2/3
					15	3/3
					11	3/3
					7	3/3
3 : 2	36	IFR10	24	60	20	1/3
					15	2/3
					11	3/3
					7	3/3
1 : 1	30	JMSPP	30	60	20	1/3
					15	3/3

DBDPOと前記3種のNHIFR物質のいずれかとの組み合わせを合計難燃剤レベル60 phrで用いるある範囲の接着剤被膜厚に対して、この燃焼試験において良好な性能が得られることを、表中のデータが示している。接着剤未乾燥被膜厚が約20ミル ($508 \mu\text{m}$) に増えると、この試験に合格する傾向が、減少する場合がある。

約3 DBDPO : 2 SPINFLAMの割合でSPINFLAM MF82/PPを使用することによって最

適性能が得られ、この特定のブレンドは、より低いまたはより高いDBDPO:SPINF LAM比よりも、また、DBDPOと表中で評価されている他の2種のNHIFRとの3:2のブレンドよりも、向上した性能を示す。この特定の相乗効果は、予期されないものであった。

実施例 9

比較例－臭素化難燃剤

上記実施例 8 で試験されたDBDPO/NHIFRブレンドとの比較のために、DBDPOおよび三酸化アンチモン (Anzon) 相乗剤を含有する接着テープ処方を製造した。

表 8

臭素化接着テープにおけるUL510燃焼試験

DBDPO 部	Sb ₂ O ₃ 部	合計FR 部	TiO ₂ 部	被膜厚 (ミル) (x25.4 μm)		UL510 合格数/試験数
				未乾燥	乾燥	
44.2	14.8	59	16	16	2.6	1/2
				11	1.9	1/2
				n/d*	1.5	73/83
				6	1.1	2/2
				3	0.5	3/3

*n/d=測定されず

この種の臭素化処方には、燃焼ドリップの発散のためにUL510燃焼試験に合格しない傾向があるという限界を有する(表参照)。実施例 8 において試験されたDBDPOとNHIFRとのブレンドは、この比較例よりも向上した性能を示す。

実施例 10

比較例－難燃剤無添加

難燃剤およびTiO₂を含有しない接着剤のバッチを作り、約1.1ミル(28 μm)の乾燥接着剤厚で被覆した。UL510試験における第一点火時に、燃焼ドリップを伴って155秒間燃焼し、難燃剤の添加が必要であることを示した。

実施例 11

比較例－アルミナ三水和物

SB632アルミナ三水和物 (Solem Industries) 難燃剤100部を含有し、TiO₂を添

加しない処方を製造した。0.8、1.1、および1.8ミル（20、28、および46 μ m）の接着剤厚（乾燥）を1ミル（25 μ m）ポリエステル上に被覆した。製造した全種類が第一および第二点火時に80秒を越える燃焼時間を有し、即ち、UL510試験に合格しなかった。

実施例 12

比較例—Ceepree C-200

80部Ceepree C-200 (ICI) を含有するバッチを製造した（TiO₂無添加）。Ceepree C-200は、ガラスフリットの混合物であるセラミックパウダーであり、熱に暴露されたときに熔融して不燃性被膜を形成するようにデザインされている。この接着剤を未乾燥厚20、11、7、および5ミル（508、254、178、および102 μ m）で被覆し、得られるテープをUL510試験にかけた。通常第一点火時に、それぞれが試験に合格しなかった。

下記実施例13～17においては、2種のアクリル性接着剤が使用された。

基剤接着剤 A

98%イソオクチルアクリレートと2%アクリル酸とのコポリマー。

基剤接着剤 B

93.75%イソオクチルアクリレート、6%アクリル酸、および0.25%グリシジルメタクリレートのターポリマー。

この実施例に使用された燐/窒素難燃剤は：

Hoechst Celaneseから商業的に入手される Exolit IFR-10、

ポリ（アリルアンモニウム）ピロホスフェート（PAP）

（英国特許出願第9223792.4号の実施例1）。

アクリル性接着剤100部に対して合計で60重量部を占め、25：7：25の割合におけるデカブロモジフェニルオキシド、三酸化アンチモン、および二酸化チタンの混合物であるハロゲン化難燃剤および難燃性添加剤を含有する比較組成物を使用した。米国特許第4061826号によるこのハロゲン化難燃剤混合物をDBと呼ぶこととする。

基剤接着剤 A または B 100部に対して、酢酸エチル227.1部および n-ヘキサン1

77.2部から成る溶媒から、ナイフエッジ被覆によって、接着剤組成物をポリエステル基材上に被覆した。

非ハロゲン接着剤組成物は、燐/窒素難燃剤0~100部を有する基剤接着剤AまたはB 100部から成り、他の添加剤を含まない。

全処方少なくとも2時間ボール粉碎して、良好な分散が得られるようにし、次に、1.2ミル ($30\mu\text{m}$) 厚PET上にナイフエッジ被覆した。10ミル ($250\mu\text{m}$) の

未乾燥被覆厚を使用し、最終接着層厚約1ミル ($25\mu\text{m}$) を与えた。

乾燥後、サンプルを3/4インチ (1.9cm) 幅のストリップにカットし、UL510燃焼試験のために、スチールロッド上に巻き付けた。

実施例 1 3

Exolit IFR-10を難燃添加剤として含有する接着剤処方。

基剤接着剤B 100部中に、60部Exolit IFR-10を難燃性添加剤として含有する処方を製造した。混合、被覆、および評価を前記と同様に行った。UL510燃焼試験の結果は以下の通りであった。

行った試験の数	結果
3	全て合格

従って、この処方がUL510燃焼試験の必要条件を満たすことが示された。

実施例 1 4

Exolit IFR-23を難燃性添加剤として含有する接着剤処方。

基剤接着剤A100部中に、60部Exolit IFR-23を難燃性添加剤として含有する処方を、実施例 1 3 と同様の方法で製造した。UL510燃焼試験の結果は以下の通りであった。

行った試験の数	結果
3	全て合格

従って、この処方がUL510燃焼試験の必要条件を満たすことが示された。

実施例 1 5

難燃性添加剤としてPAPを含有する接着剤処方。

基剤接着剤B 中に、50部PAPを難燃性添加剤として含有する処方を、実施例 1

3と同様の方法で製造した。UL510燃焼試験の結果は以下の通りであった。

<u>行った試験の数</u>	<u>結果</u>
3	全て合格

従って、この処方がUL510燃焼試験の必要条件を満たすことが示された。

実施例 16

Exolit IFR-10処方 of 接着性試験。

難燃性接着剤として60部のExolit IFR-10と共に100部の基剤接着剤Aを含有するテープサンプル、および、比較として、57部の上述のようなハロゲン化難燃性添加剤と共に100部の基剤接着剤Aを含有するテープサンプルに関して、ローリングチューブ粘着性試験による接着性測定を行った。どちらのサンプルもSpray Mount (商標登録) 接着剤の追加薄層 (約 $5\mu\text{m}$) を有していた。

<u>試験サンプル</u>	<u>添加剤添加量/部</u>	<u>およその回転距離(インチ)</u>
基剤接着剤A/IFR-10	60	6.5
基剤接着剤B/DB	57	4.0

従って、100部基剤接着剤A/60部Exolit IFR-10処方の接着特性は、ハロゲン化組成物の接着特性に匹敵する。比較のハロゲン化組成物の接着性は、ASTM D3121のようなローリングボール粘着性試験に合格するのに必要な接着性よりもかなり過剰である。

実施例 17

非表面被覆試験片に対する表面被覆試験片の接着性能。

Minnesota Mining and Manufacturing Companyから商業的に入手される非難燃性接着剤、Spray Mount (登録商標) のトップコート層を有する、および有さない60部のIFR-10を含有する100部の基剤接着剤Aの試験片に関して、ローリングチューブ粘着性試験による接着性測定を行った。結果は以下の通りであった：

<u>試験片</u>	<u>およその回転距離 (インチ)</u>
トップコート	6.5
非トップコート	>20

非難燃性感圧接着剤の薄いトップコート層（約5ミクロン）の付加は、組成物の粘着性を大きく向上させる。

実施例 18

非表面被覆試験片に対する表面被覆試験片のUL510燃焼性能

実施例 17 のテープサンプルをUL510燃焼試験にかけ、その結果を下記に示す

:

試験片	試験数	分類
非トップコート	3	全て合格
トップコート	3	全て合格

従って、トップコート層は燃焼性能に最小限の影響を及ぼす。

実施例 19

ハロゲン化および非ハロゲン化組成物の煙および毒性性能。

実施例 18 に記載の接着テープ物質を、コーン熱量計を用い、外部光流量 50 kW m^{-2} において評価した。煙性能は、平均比消火面積（SEA、 $\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ）の測定によって評価した。毒性性能は、試験中の一酸化炭素の平均収量（CO、 kg/燃焼したサンプルのkg ）によって評価した。これらのデータは以下の通りである：

難燃剤	煙 平均SEA/ $\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$	毒性 平均CO/ kg kg^{-1}
Exolit IFR-10	271	0.033
DB	724	0.135

従って、非ハロゲン物質は、ハロゲン化物質よりもかなり低い煙および一酸化炭素発生を示す。

実施例 20～23 においては、全てのサンプルが、例えば米国特許第4223067号に記載されている種類のアクリル性接着フォームに基づき、以下のものを含んで成る：

- 94.5/5.5 イソオクチルアクリレート/アクリル酸コポリマー（合計100部）
- 6部 ガラス微小球
- 0.30部 Irgacure 651 (Ciba Geigy)

0.10部 ヘキサンジオールジアクリレート

難燃性添加剤を下記に記載のようにこの組成物のサンプルに組み込み、2つのポリ（エチレンテレフタレート）PET剥離ライナー間を約1mmの厚さに被覆し、1.5MJWm⁻²平均強度でUV硬化してテープを製造した。

コーン熱量計を用いて、主要な評価を行った。外部光流量50kWm⁻²を用いて、物質を評価した。試験片から両方のPET剥離ライナーを除去し、崩壊を防止するのが非常に困難であることが見い出され、従って、当然のこととして、1つのPE

T層を配置したままにして試験を行い、これによって下側（非暴露）層が形成された。物質は一般に、最初の2つの実験の反復性に依存して、2回または3回試験された。全ての場合において、行った試験の平均値として、結果を引用する。

前記接着剤および下記難燃剤を使用して、フォームテープを製造した：

a) 対照標準

非難燃性燐/窒素含有物質。

b) 30% PAP : P-40

PAP [ピロ燐酸ポリアリルアンモニウム] (Kenrich Petrochemicals Inc.から商業的に入手されるKenrich KR 38 Sで処理されたチタネート表面) と超微粒級ポリ燐酸アンモニウム (Derham Chemicalsから商業的に入手されるPhoschek P-40) との4:1ブレンド。

c) 30% IFR-10

商品名EXOLIT IFR-10としてHoechst Celaneseから商業的に入手される難燃剤。

d) 30% IFR-23

商品名EXOLIT IFR-23としてHoechst Celaneseから商業的に入手される難燃剤。

e) 30% DB : ATO

30% デカブロモジフェニルオキシド : 三酸化アンチモン [3:1]。

f) 30% ATH

30% アルミナ三水和物 (Lonza Martinal OL-107C、ステアリン酸処理)。

下記テープ材料も試験された：

g) 3071 FR

Avery Dennison FasTape 3071アクリル性テープ。この物質を、他の試験片と一致するように、約1mm厚の14層ラミネートとして試験した。

実施例 20

UL94試験

UL94試験を、上記物質a)～f) に関して行った。対照標準においては、ドリッブがガーゼを発火させただけでなく、炎が試験片を上昇した（5インチ標線に達した）。難燃剤を含有する全てのサンプルは、5インチ標線に達する前に消火した。

実施例 21

コーン熱量計性能

物質a)～g) に関してコーン熱量計試験を行い、各物質に関するデータを下記表に示す。

表

物質	RHRピーク	RHR平均	SEA平均	CO平均
対照標準	495	133	481	3.43
3071 FR	297	95	998	11.00
30% DB : ATO	187	87	1145	15.34
30% PAP : P-40	192	114	702	4.01
30% IFR-10	233	91	473	3.21
30% IFR-23	220	83	504	2.60
30% ATH	389	134	390	3.61

RHRピーク＝発熱のピーク率 (kW m^{-2})

RHR平均＝発熱の平均率 (kW m^{-2})

SEA平均＝平均比消火面積 ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$)

CO平均＝一酸化炭素の平均収量 (cg g^{-1})

全ての場合において、平均値は、点火から点火プラス3分の範囲について引用されている。

発熱率

発熱率データを図1および2にプロットした。図1は、各燐/窒素物質につい

ての比較データを、3071 FR物質と共に示す。図2は、PAP:P-40と3071 FRとの比較をより明確に示す。

これらの図は、3種の燐/窒素難燃剤が全て、ハロゲン化3071 FR物質よりも、向上した発熱率性能を示すことを示している。これらのうち、PAP:P-40が最高の性能を示し、その理由は、PAP:P-40がExolit IFR物質よりも試験のほとんどの期間においてより高い発熱を示すが、そのピークRHRはより低く、ピークRHRに達する時間がより長いためである。これらの要因はどちらも、フラッシュオーバー

ー速度を減少させるので、実際の火災の際に有益である。

同様の注釈をPAP:P-40とDB:ATOとの比較に当てはめることができ、P/N化合物がより長い時間に、より高い発熱を示すが、2つの物質のピークRHR値とピークRHRに達する時間値が事実上同じであり、従ってそれらの実際の火災性能が同等であると予想される。P/N物質の強さは、当然ながら、下記のようにこの良好な発熱率性能が煙および毒性特性に連係していることである。

比消火面積

比消火面積データが図3および4に示されている。図3は、ATHを除いて、評価された全ての物質のプロットを示している。図4は、PAP:P-40の作用と3071 FRの作用とを比較している。P/N添加剤全てが、ハロゲン化添加剤よりも煙傾向に関してかなり優れた性能を示すことが明らかであり、Exolit IFR-10がわずかながら最も良い性能を示す。P/N添加剤は全て、この配合において、ATHよりも高煙物質であるが、ATHは発熱率の点で非常に悪い性能である。P/N物質の重要な利点は、あらゆる防火性において望ましい特性を示すことである。

一酸化炭素

図5は、ATHを除く全物質のプロットを示す。図6は、PAP:P-40と3071 FRとの比較を示している。DB:ATOまたは3071 FRのいずれかを含有するハロゲン化物質はどちらも、試験期間中、かなり高収量の一酸化炭素を発生する。このことは、燐/窒素発泡性難燃剤によって発生される一酸化炭素の非常に低い収量と対照的である。何らかの火から発生する燃焼生成物の混合物中に様々な毒性種が存在するが、一酸化炭素は、多量に存在すること、および臭い、刺激などによって人

が知覚できないことによって、常に最も重大である。

結果全体が燐/窒素難燃剤の優れた有用性を示しており、燐/窒素難燃剤が、低発熱性という点においてハロゲン化添加剤に匹敵する低発熱物質を得る手段を提供し、一方、アルミナ三水和物のような無機添加剤に匹敵する優れた煙および酸化炭素性能を示すという点で、有用である。

実施例 2 2

アクリル性フォームの接着剤粘着性能

ローリングチューブ粘着性試験によって、接着剤粘着性の測定を行った。清浄なチューブを規定の高さ、規定の距離からフォーム表面上に放し、レスト部分に来る前にチューブによって覆われた距離を前記のように測定した。試験片は、1 インチ (2.54cm) 幅のストリップから成り、ベンチ表面にしっかりと固定された。ローリングチューブ試験の結果を表にする。

アクリル性フォームの接着剤粘着性能

物質	試験数	平均回転距離/mm
対照標準	5	19
30% PAP : P-40	4	17
30% IFR-10	4	21
30% DB : ATO[3 : 1]	4	43

この結果は、燐/窒素難燃性添加剤が、組成物の接着剤粘着性を大きく減少させないことを示し、PAP : P-40添加剤は事実上、粘着性を向上させる。さらに、燐/窒素添加剤は、ハロゲン化難燃性組成物よりもかなり向上した接着材粘着試験性能を示す。

実施例 2 3

剥離接着性および静止剪断性能

種々の試験片に対して4つの試験を行った。

- a) 90° 剥離接着性、20分停止；
- b) 90° 剥離接着性、72時間停止；
- c) 静止剪断、1インチ x 1/2インチ (2.54cm x 1.27cm) 、1kg、室温；および
- d) 静止剪断、1インチ x 1/2インチ (2.54cm x 1.27cm) 、500g、70℃。

試験方法は下記の通りであった。

剥離接着性

フォームテープの0.5インチ (1.27cm) 幅のストリップを、2インチ x 6インチ (5.1cm x 15.2cm) の清浄なステンレス鋼パネルに適用し、4.5 lb (2.04kg) ロールで下方に転がらせた。ライナーを除去し、0.005インチ (0.13mm) 厚の陽極酸化アルミニウム箔ストリップを上記のように適用した。次に、サンプルを試験にかける前に、一定温度および湿度環境に24時間置いた。アルミニウムストリップ

からループが形成され (ステーブルで留められた)、そこから規定の重りをつり下げた (1kgまたは500g)。破損までの時間、または10,000分に達するまでを記録した。

下記表に示した難燃剤および量を有する前記接着剤処方から、テープサンプルを製造した。

サンプル	難燃剤	添加量
(i)	なし	-
(ii)	DBDPO : ATO (3 : 1)	19
(iii)	DBDPO : ATO (3 : 1)	30
(iv)	DBDPO : ATO : ATH (2 : 1 : 1)	20
(v)	IFR-10	30
(vi)	IFR-10	40
(vii)	IFR-10	50
(viii)	ATH	30
(ix)	ATH	40
(x)	ATH	50

剥離接着性および静止剪断の結果を下記表に示す。

サンプル	試験 (a)	試験 (b)	試験 (c)	試験 (d)
(i)	66	110	10,000+	10,000+
(ii)	92	121	10,000+	10,000+
(iii)	試験せず	40	10,000+	10,000+
(iv)	55	200	10,000+	10,000+
(v)	62	97	10,000+	10,000+
(vi)	62	99	10,000+	10,000+
(vii)	48	114	10,000+	10,000+
(viii)	43	93	10,000+	10,000+
(ix)	42	69	10,000+	10,000+
(x)	18	35	10,000+	10,000+

このデータは、Exolit IFR-10のようなP/N難燃剤を含有するアクリルフォームが、たとえ高添加量であっても、優れた接着性能を示すことを明らかにしている。剥離接着性能は、ハロゲン化難燃剤またはATHのいずれよりも、P/N難燃剤が非常に優れている。静止剪断の結果は、全ての物質が良好であった。

下記実施例24～26において、粘着付与アクリル性感圧接着剤を、種々のNHIFR

物質の存在および不存在下に検査した。下記粘着付与接着剤を使用した。

接着剤 (C) : 2-エチルヘキシルアクリレート (95.5重量部) とアクリル酸 (4.5重量部) とのコポリマーを、イソプロパノールおよびヘプタン (70:30重量比) の混合物中25wt%固体の溶液として製造した。この溶液76.1重量部に、フォーラル (Foral) 85 (46.96wt%)、ヘプタン (30.43wt%)、およびトルエン (2.61wt%) を含んで成る溶液23.9重量部を加えた。(Foral 85は、Herculesから供給される水素添加ロジンエステル粘着付与剤である。)

接着剤 (D) : Vantac V338j (水を媒体とするアクリル性樹脂、ロジン誘導体で粘着付与されている) を製造者Rhône-Poulencによって供給される状態のまま使用した。

下記NHIFR物質を、20～50phr (重量部/100部樹脂) の範囲の様々な量で、接着剤 (C) および (D) に加えた:

HostaFlam AP462 (Hoechst Celaneseによって供給) (単独添加、またはマイクロカプセル封入の赤燐を含んで成るHoechst Celaneseによって供給されるより少ない量のHostaFlam RP614と組み合わせて添加) ;

CP Flam/F (Nordmann, Rassmann GmbH & Co.により供給) ; および
Phos Check P40 (Monsantoにより供給)。

接着剤 (C) においては、難燃剤が高速攪拌 (1500~2000rpm) によって、接着剤溶液中に分散され、剥離ライナー (シリコーン処理紙) 上にナイフコーティングされる前に、この混合物がヘプタン (約30ml/130g接着剤) で希釈された。被膜を周囲温度で10分間、次に70℃で10分間乾燥した。70~100 μ mの範囲の乾燥層厚が得られた。

接着剤 (D) の場合は、難燃剤を水中 (約30ml/130g接着剤) に予め分散させ、発泡を避けるために低速攪拌によって接着剤を加えた。1日攪拌後、混合物を前記のようにシリコーン処理紙の上にナイフコーティングして、100℃で10分間乾燥した。

試験のために、被膜サンプルを所望の寸法にカットし、接着剤を所望の基材に積層し、剥離ライナーを除去した。その後、露出接着表面に第二基材を積層した。

実施例 2 4

NHIFR物質を添加および添加しない接着剤 (C) および (D) を使用して、アルミニウム箔 (25 μ m厚) に積層されたポリエチレンフォームのサンプル (2mm厚) に関して、垂直燃焼試験 (FAR25.853による) を行い、結果を下記表に示す。12秒の火炎暴露にかけられたサンプルに関して、「火炎後時間」とは、ブンゼン火炎を除去後に自消するのに要した時間を意味する。60秒の火炎暴露にかけられた全てのサンプルがその時間内に自消し、「S/E時間」とはブンゼン火炎の最初の適用から自消までに要した時間を意味する。「ブンゼン長さ」とは、消費されたサンプルの長さを意味する。全てのサンプルが最初300x70mmの寸法であった。

接着剤	FR物質	FR濃度 (phr)	火炎暴露時間 (秒)	燃焼長さ (mm)	火炎後時間 (秒)	S/E時間 (秒)
C	-	-	12	184	36	-
C	-	-	60	205	-	30
C	AP462	20	12	166	3	-
C	AP462	40	12	155	1	-
C	AP462	40	60	169	-	23
C	AP462+RP614	20+2	60	179.5	-	25.5
C	CP Flam/F	30	12	169	4	-
C	CP Flam/F	30	60	197	-	25
C	CP Flam/F	50	12	171	2	-
C	CP Flam/F	50	60	169	-	17
C	P-40	30	12	165	5	-
C	P-40	30	60	177	-	29
C	P-40	50	12	154	4	-
C	P-40	50	60	190	-	28
D	-	-	12	169	24	-
D	-	-	60	228	-	30
D	AP462	30	12	154	2	-
D	AP462	30	60	206	-	26
D	AP462	50	60	189	-	24.5
D	CP Flam/F	40	12	169	3	-
D	CP Flam/F	40	60	215	-	25
D	P-40	30	12	174	2	-
D	P-40	30	60	193	-	25
D	P-40	50	12	153	2	-
D	P-40	50	60	177	-	23

この結果は、比較的低い添加量であっても（20～30phr）、難燃特性における有意な向上が、NHIFR物質によって得られることを示している。

実施例 2 5

この例は、本発明の難燃性感圧接着剤の良好な接着特性を示す。接着剤サンプル（NHIFR物質を添加または無添加）を1インチ（2.54cm）幅のストリップとして、清浄なアルミニウムパネルに適用し、次に、同じ幅のNomex繊維物質のストリップを、接着剤の上に積層した。（Nomex繊維物質は航空機のキャビンの壁装材として使用され、Moebelstoffe Langenthal AGによって供給される。）70℃で10分間、室温で3日間状態調節後、剥離速度100mm/分に対して、90剥離力を測定し、結果を下記表に示す。

接着剤	FR物質	FR濃度 (phr)	剥離力 (N/インチ)
C	-	-	9.95
C	AP462	30	5.76
C	AP462	50	5.67
C	AP462+RP614	20+2	10.66
C	CP Flam/F	40	11.1
C	P-40	30	7.0
C	P-40	50	8.4
D	-	-	9.12
D	AP462	30	9.26
D	AP462	50	7.62
D	CP Flam/F	40	9.30
D	P-40	30	7.59
D	P-40	50	7.86

ほとんどの場合において、剥離力は、NHIFR物質の添加によってほとんど影響を受けず、事実上増加する場合もある。

接着剤特性の他の試験において、前記の難燃性感圧接着剤組成物が10mm厚のポリエチレンフォームの1インチ幅のストリップに適用され、次に、アルミニウムパネルに積層される。周囲温度で3日間状態調節後、ストリップを手で剥がした。全ての場合において、フォームの裂けが生じ、接着剤界面は無傷のまま残った。

この試験の延長として、同一の接着剤被覆フォームストリップを、外径250mmのアルミニウムパイプに巻き付け、85℃で3日間保管した。これは、フォームの

自然弾性によって働く剥離力に抵抗する接着層の能力を試験するものであり、何らかの破損傾向がフォームストリップの端浮きによって証明される。接着剤 (D) およびAP462の組み合わせ (30および50phrの両方) はこの試験に合格しなかったが、他の全ては合格し、最大端浮き5mmが観察された。

実施例 26

先の2つの実施例で使用された難燃剤の発泡特性を示す。試験される接着剤組成物の連続層を、約0.5~1.0mmの厚さになるまでシリコーン処理剥離ライナーからガラススライドに移した。熱していない乾燥器に移す前に正確な厚さを測定し

、次に乾燥器を350℃にセットした。1時間後、得られる炭化層の厚さを測定し、その数値を初めの厚さで割って、発泡度を得た。下記表に示すように、3つの物質全てが、有意な程度の膨張を生じた。

接着剤	FR物質	FR濃度(phr)	初期厚(mm)	炭化厚(mm)	発泡(時間)
C	AP462	50	0.8	5.9	7.4
D	CP Flam/F	40	0.4	3.1	7.5
C	P-40	50	0.7	3.1	4.4

【図1】

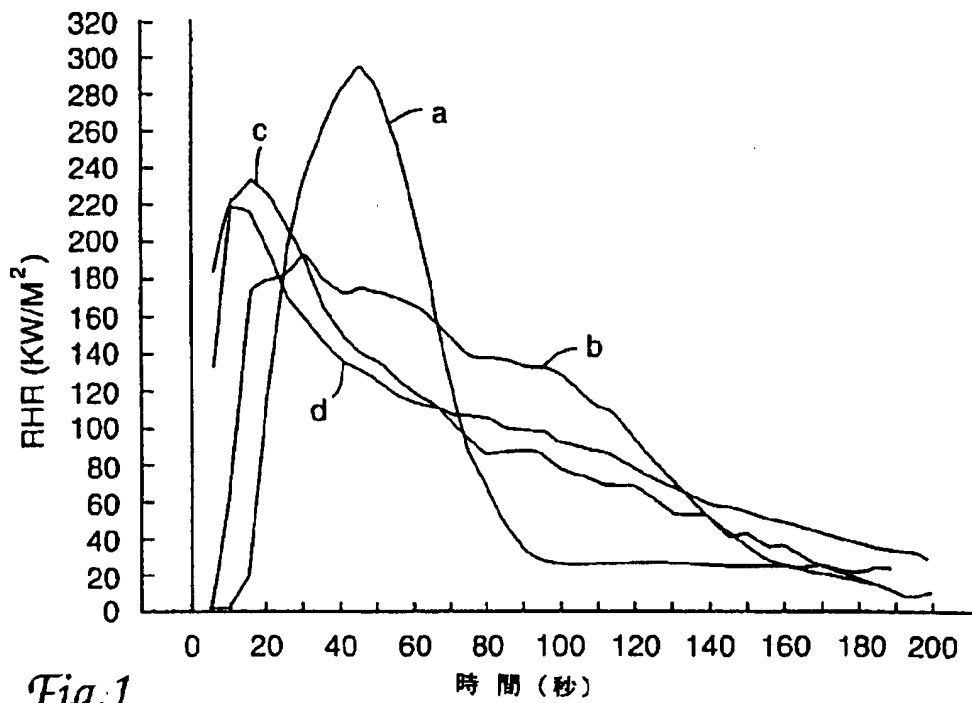


Fig.1

【図2】

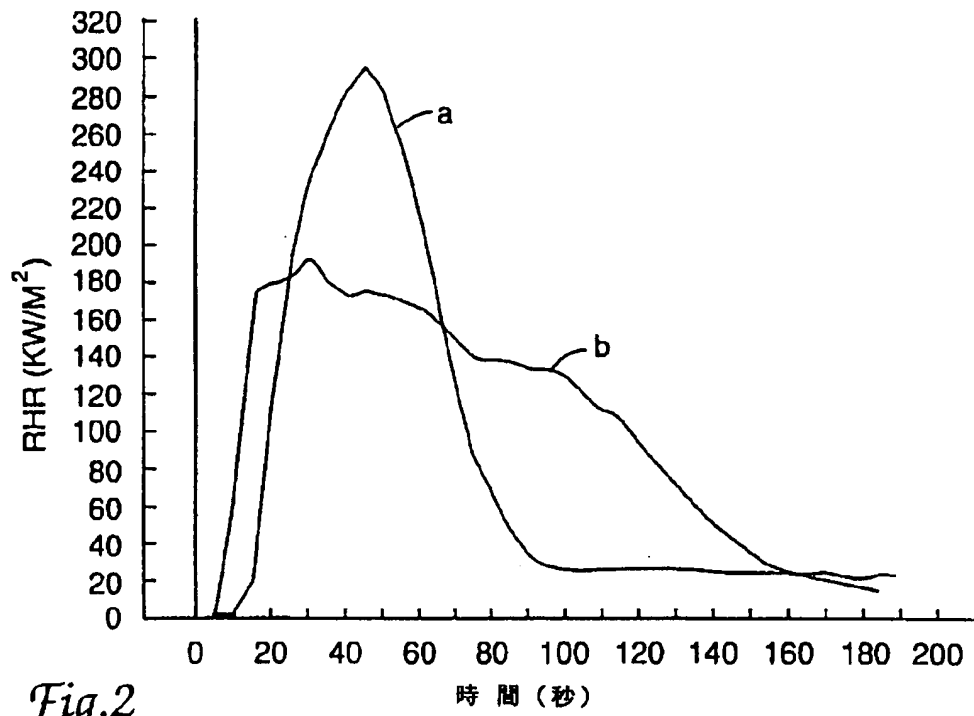


Fig.2

【図3】

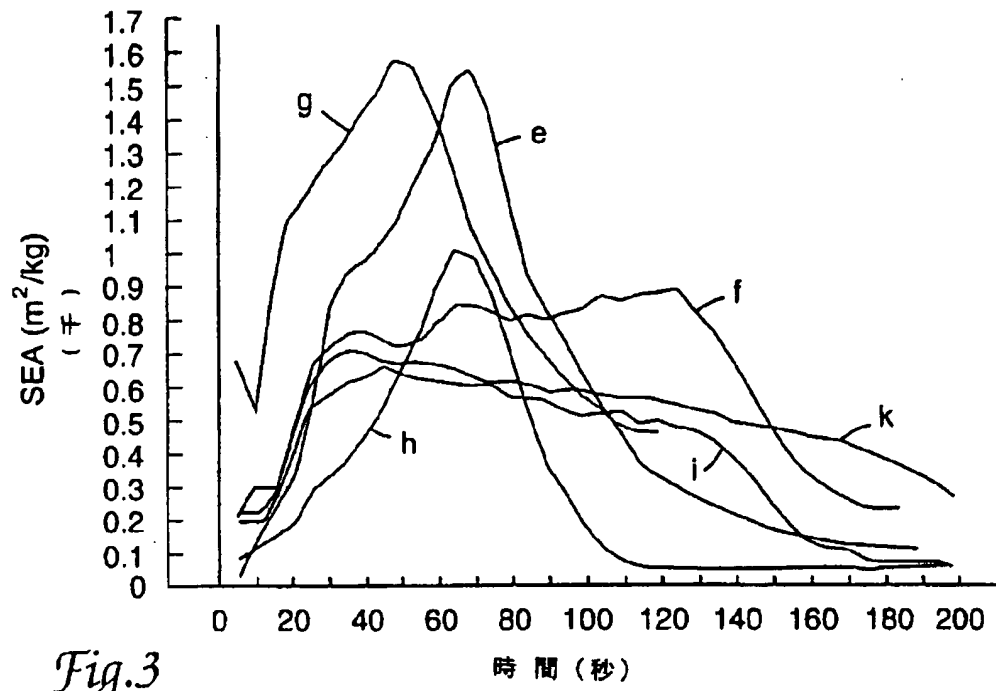


Fig.3

【図4】

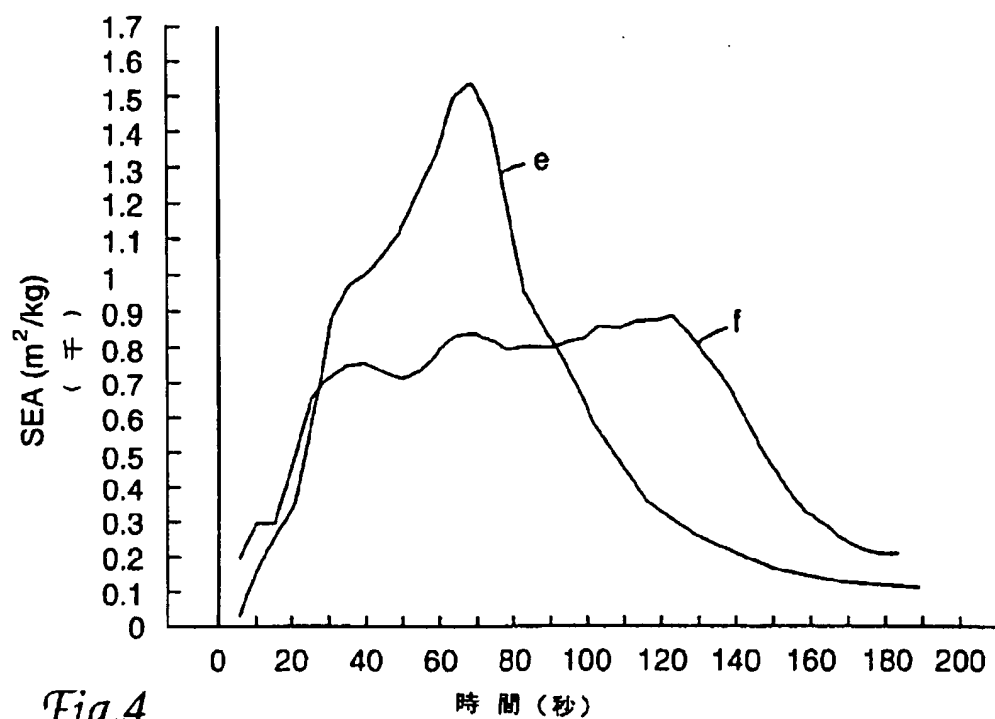


Fig.4

【図5】

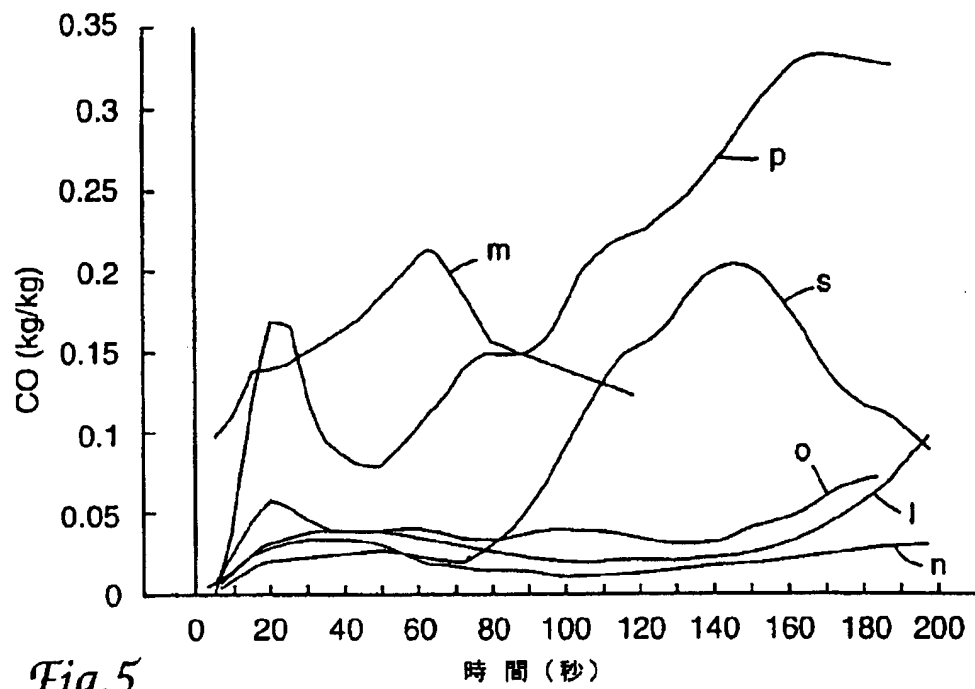


Fig.5

【図 6】

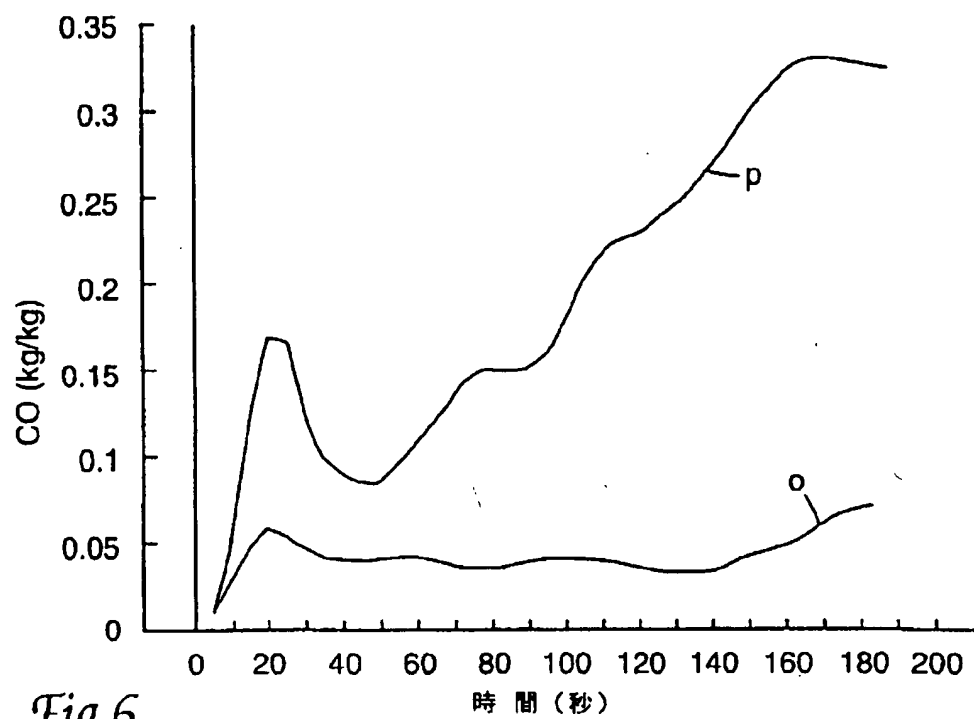


Fig.6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 95/06388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C09J 7/02, C09J 11/00, C08K 5/5399

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C09J, C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY FILE, CAPLUS, WPI, CLAIMS, EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB, A, 2272444 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 18 May 1994 (18.05.94), abstract, page 10, line 21-line 37, claims --	1-16
Y	US, A, 5286775 (PRADIP K. BANDYOPADHYAY), 15 February 1994 (15.02.94), abstract, column 4, lines 35-60, column 5, lines 30-46, examples 1, 2, claims --	1-16
Y	US, A, 4061826 (RAYMOND J. PETRAS ET AL), 6 December 1977 (06.12.77), column 2, line 61 - column 3, line 30, column 4, line 9 - line 27 --	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 Sept 1995

Date of mailing of the international search report

22. 09. 95

Name and mailing address of the International Searching Authority


 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL-2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sofia Nikolopoulou

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 95/06388

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A1, 9322373 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 11 November 1993 (11.11.93) --	1-16
A	Dialog Information Services, file 351, DERWENT WPI, Dialog accession no. 009760258, WPI accession no. 94-040109/05, NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD: "Flame-retardant pressure sensitive adhesive tape - obtd. by coating base material prepd. by calendering polyolefin resin compsn. with adhesive, suitable for insulating tape", &JP 5345881, A, 931227, 9405 (Basic) -- -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

SA '11256

Information on patent family members

22/08/95

International application No.

PCT/US 95/06388

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 2272444	18/05/94	CA-A- 2146558	26/05/94
		EP-A- 0668887	30/08/95
		WO-A- 9411425	26/05/94
US-A- 5286775	15/02/94	WO-A- 9414852	07/07/94
US-A- 4061826	06/12/77	NONE	
WO-A1- 9322373	11/11/93	NONE	

フロントページの続き

- (72)発明者 バッキンガム、マーク・アール
イギリス、シービー2・4エイチティ、ケ
ンブリッジ、ソーストン、グラント・ロー
ド43番
- (72)発明者 ダイヤモンド、ジェイムズ・エイチ
アメリカ合衆国78731テキサス州オーステ
ィン、ハイランド・ヒルズ・テラス5904番
- (72)発明者 イルッカ、スティーブン・ジェイ
アメリカ合衆国55128ミネソタ州オークデ
イル、ヒロ・アベニュー・ノース2721番
- (72)発明者 ノヴァーク、ベトラ
ドイツ連邦共和国デー-52531ウーバッハ
ー バーレンベルク、ベッゲンドルファ
ー・シュトラッセ 42番

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年10月15日(2002.10.15)

【公表番号】特表平10-501009

【公表日】平成10年1月27日(1998.1.27)

【年通号数】

【出願番号】特願平7-530457

【国際特許分類第7版】

C09J 11/02

7/02

109/06

121/00

133/00

【F1】

C09J 11/02

7/02

Z

109/06

121/00

133/00

手続補正書

平成14年 5月 8日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成07年特許願第530457号

2. 補正する名

名称 ミネソタ・マイニング・アンド・
マニファクチャリング・カンパニー

3. 代理人

住所 〒540-0001
大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル
青山特許事務所
電話 (06) 6949-1241
FAX (06) 6949-0261

氏名 代理人 (8214) 青山 徹



4. 補正対象書類名

請求の範囲

5. 補正対象項目名

請求の範囲

6. 補正の内容

附図の通り

(別 紙)

請求の範囲

1. 非ハロゲン発泡性難燃剤を接着剤に対して10～60重量%含有する、ラバーレジン接着剤およびアクリル性接着剤から成る群から選択される接着剤を含んで成る感圧接着剤組成物。
2. 生天然ゴム、スチレン-ブタジエン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、およびポリシリコンから選択されるゴムエラストマーを含んで成る請求項1に記載の感圧接着剤組成物。
3. ゴムエラストマー100重量部に対して粘着付与樹脂40～150重量部をさらに含んで成り、該粘着付与樹脂が、水素化樹脂のグリセリルエステル、熱可塑性テール樹脂、石油炭化水素樹脂、クマロン・インデン樹脂、合成フェノール樹脂、ポリブテンおよびシリコン樹脂から成る群から選択される請求項2に記載の感圧接着剤組成物。
4. アクリル性接着剤が、アクリル酸、メタクリル酸、イソオクチルアクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソアミルアクリレート、および2-エチルヘキシルアクリレート、ホモポリマーおよびコポリマーから成る群から選択される請求項1に記載の感圧接着剤組成物。
5. 難燃添加剤が、窒素含有オリゴマーおよびポリ縮合アンモニウムから成る群から選択される請求項1に記載の感圧接着剤組成物。
6. 難燃添加剤が、シアヌル酸メラミンおよびイソシアヌル酸のヒドロキシアルキル誘導体を少なくとも部分的にホモポリマーの形態でさらに含んで成る請求項5に記載の感圧接着剤組成物。
7. 前記難燃添加剤が、トリアジン核を有する窒素含有オリゴマー、トリアジン核を有するポリスホニアミド含有オリゴマー、炭および窒素の混合物を含有するポリマー、及びポリオールの炭酸塩から成る群から選択される材料を含んで成る請求項6に記載の感圧接着剤組成物。
8. 追加の難燃剤をさらに含み、該追加の難燃剤がハロゲン化多環芳香族エー

テルである請求項1に記載の感圧接着剤組成物。

9. 前記追加の延燃剤がデカブロモジフェニルオキシドであり、この延燃剤が接着剤に対して30～80重量%の量で存在する請求項1に記載の感圧接着剤組成物。